

10/512074

0715 DOCKET NO. 260599US6X PCT 05 NOV 2004

DOCKET NO.: 260599US6X PCT

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Giorgio GANDOLFI, et al.

SERIAL NO.: NEW U.S. PCT APPLICATION

FILED: HEREWITH

INTERNATIONAL APPLICATION NO.: PCT/EP03/04949

INTERNATIONAL FILING DATE: May 9, 2003

FOR: TUBE BUNDLE APPARATUS FOR PROCESSING CORROSIVE FLUIDS

REQUEST FOR PRIORITY UNDER 35 U.S.C. 119
AND THE INTERNATIONAL CONVENTION

Commissioner for Patents
Alexandria, Virginia 22313

Sir:

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicant claims as priority:

<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NO</u>	<u>DAY/MONTH/YEAR</u>
Italy	MI02A 001009	13 May 2002

Certified copies of the corresponding Convention application(s) were submitted to the International Bureau in PCT Application No. PCT/EP03/04949. Receipt of the certified copy(s) by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.

Respectfully submitted,
OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,
MAIER & NEUSTADT, P.C.

Surinder Sachar

Gregory J. Maier
Attorney of Record
Registration No. 25,599
Surinder Sachar
Registration No. 34,423

Customer Number

22850

(703) 413-3000
Fax No. (703) 413-2220
(OSMMN 08/03)

10/512074

Ministero delle Attività Produttive

Direzione Generale per lo Sviluppo Produttivo e la Competitività
 Ufficio Italiano Brevetti e Marchi
 Ufficio G2



Autenticazione di copia di documenti relativi alla domanda di brevetto per: Invenzione Industriale

N. MI2002 A 001009

REC'D 12 JUN 2003

WIPO PCT

Si dichiara che l'unità copia è conforme ai documenti originali
 depositati con la domanda di brevetto sopraspecificata, i cui dati
 risultano dall'accluso processo verbale di deposito.

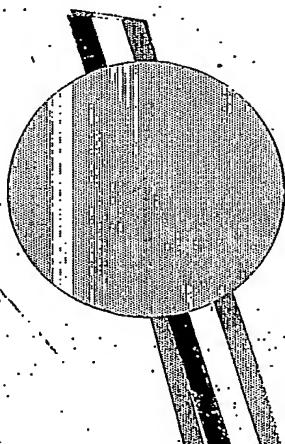
PRIORITY DOCUMENT
 SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
 COMPLIANCE WITH
 RULE 17.1(a) OR (b)

Roma, II

5 MAG. 2003

IL DIRIGENTE

Giampietro Carlotto
 Giampietro Carlotto



RIASSUNTO INVENZIONE CON DISEGNO PRINCIPALE, DESCRIZIONE E RIVENDICAZIONE

NUMERO DOMANDA

REG. A

DATA DI DEPOSITO

NUMERO BREVETTO

1

DATA DI RILASCIO

B. TITOLO

"APPARECCHIATURA A FASCIO TUBIERO PER PROCESSARE FLUIDI CORROSIVI"

L. RIASSUNTO

Apparecchiatura a fascio tubiero per operazioni di scambio termico ad elevate pressioni e temperature, in condizioni di elevata aggressività dei fluidi di processo, in cui il fascio tubiero comprende una molteplicità di tubi bimetallici in acciaio inossidabile, la parte interna dei quali è dotata di un rivestimento in un materiale scelto tra titanio, zirconio o una lega di uno di essi resistente alla aggressione di detti fluidi, in cui almeno una delle camere di accesso al fascio tubiero è delimitata da una parete comprendente almeno i seguenti tre strati metallici in successione:

- A) uno strato esterno atta a sopportare la spinta di pressione, soggetto a corrosione per contatto con detto fluido di processo ad elevata aggressività;
- B) uno strato intermedio in acciaio inossidabile, saldato a forza e a tenuta con la bocca in acciaio inossidabile di ciascuno di detti tubi bimetallici costituenti il fascio tubiero;
- C) uno rivestimento anticorrosivo a contatto con detto fluido ad elevata corrosività, costituita da un materiale scelto tra titanio, zirconio o una lega di uno di essi, saldato a tenuta con il rivestimento interno di ciascuno di detti tubi bimetallici.

Detta apparecchiatura trova particolarmente uso come scambiatore/reactore, ad esempio come stripper, nel ciclo ad alta pressione dei processi di sintesi dell'urea.



M. DISEGNO

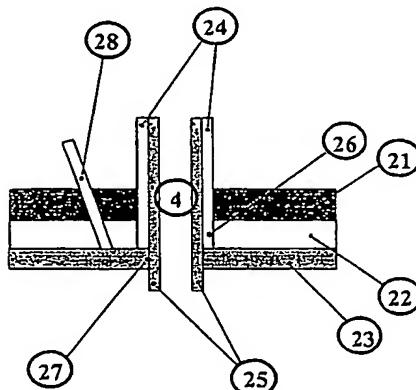


FIGURA 2

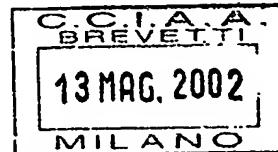
APPARECCHIATURA A FASCIO TUBIERO PER PROCESSARE FLUIDI
CORROSIVI

SNAMPROGETTI S.p.A

MI 2002 A 001009

Viale A. de Gasperi, 16 - San Donato Milanese - Milano

* * * * *



DESCRIZIONE

La presente invenzione si riferisce ad una apparecchiatura a fascio tubiero per processare fluidi corrosivi.

Più in particolare, la presente invenzione si riferisce ad una apparecchiatura a fascio tubiero del tipo a rivestimento, adatta a processare fluidi corrosivi a pressioni e temperature medie o elevate, fino a 100 MPa e 400 °C rispettivamente, specialmente in impianti industriali per la produzione di urea.

La tecnica costruttiva delle apparecchiature ad alta pressione, siano esse reattori, separatori, ebollitori, e altre apparecchiature in cui si realizza un elevato scambio termico, comprende normalmente l'assemblaggio di un corpo di forza compatto capace di sopportare le pressioni di esercizio garantendo la massima sicurezza e durata nel tempo delle specifiche meccaniche, dotato dei necessari passaggi per la comunicazione e l'ispezione dall'esterno e l'ingresso e l'uscita dei fluidi di processo. Il materiale di gran lunga più utilizzato per tale costruzione è l'acciaio al carbonio, data la sua eccellente combinazione di notevoli proprietà meccaniche, il suo costo relativamente basso e la disponibilità commerciale. Allo scopo di massimizzare la superficie di scambio, all'interno del corpo di forza viene usualmente realizzato un fascio tubiero terminante, su ciascuna estremità, con una piastra o un tamburo forato affacciati su una camera di raccolta o distribuzione del fluido. Lo scambio termico avviene con un secondo fluido circolante in una camera esterna al fascio tubiero, in

13
contatto con la superficie esterna dei tubi.

Nei processi che generano fluidi altamente aggressivi, almeno una delle due superfici di ciascun tubo e della piastra tubiera e almeno una parte della superficie interna del corpo di forza sono esposte al contatto diretto con un fluido di processo con caratteristiche di elevata aggressività. Alcune metodologie e apparecchiature generalmente utilizzate per la realizzazione dello scambio termico in questi casi sono riportate, tra l'altro, nella pubblicazione tecnica "Perry's Chemical Engineering Handbook", McGraw-Hill Book Co., 6th Ed. (1984), pag. 11-18.

Il problema della corrosione è stato affrontato con diverse soluzioni negli impianti industriali esistenti, e altre ne sono state proposte in letteratura. Esistono infatti numerosi metalli e leghe capaci di resistere per periodi sufficientemente lunghi alle condizioni estremamente aggressive che si realizzano all'interno di un reattore di sintesi dell'urea o di altre apparecchiature in processi coinvolgenti fluidi ad altissima corrosività, come ad esempio nella sintesi dell'acido nitrico. Tra questi si possono menzionare piombo, titanio, zirconio e parecchi acciai inossidabili quali, ad esempio, acciaio AISI 316L (grado urea), acciaio INOX 25/22/2 Cr/Ni/Mo, acciai speciali austeno-ferritici, acciai austenitici a basso contenuto di ferrite, ecc.. Tuttavia, una apparecchiatura del tipo suddetto non sarebbe economicamente conveniente se interamente costruita con tali leghe o metalli resistenti alla corrosione, sia per la rilevante quantità di materiali ad alto costo che sarebbe necessaria allo scopo, sia per problemi strutturali e costruttivi dovuti alla necessità di utilizzare speciali metodi di saldatura e giunzione e, in certi casi, alla mancanza di certi materiali metallici delle eccellenti qualità meccaniche dell'acciaio al carbonio. Usualmente si ricorre alla realizzazione di recipienti o colonne in normale acciaio al carbonio, eventualmente multistrato, avente uno spessore variabile da 30 a 450 mm, in dipendenza della

FB

geometria e della pressione da sopportare (corpo di forza), la cui superficie a contatto con i fluidi corrosivi o erosivi è uniformemente coperta con un rivestimento metallico (lining) anticorrosivo spesso da 2 a 30 mm.

Ad esempio, i processi per la produzione di urea normalmente utilizzati nell'industria comprendono almeno una sezione che opera ad elevate temperatura e pressione (ciclo o "loop" di sintesi), alle quali i fluidi di processo, cioè acqua, ammoniaca e specialmente le soluzioni saline contenenti carbammato di ammonio e urea, diventano particolarmente aggressivi. E' noto che il normale acciaio al carbonio non è in grado di resistere alla corrosione di tali fluidi ad alta temperatura, e subisce, in contatto con essi, un progressivo e rapido deterioramento che ne indebolisce la struttura fino a causare perdite verso l'esterno, o addirittura esplosioni.

In particolare, nei processi di produzione dell'urea attualmente in uso, il carbammato di ammonio (di seguito abbreviato con il termine "carbammato", come d'uso nel settore specifico) non trasformato in urea viene decomposto nuovamente in ammoniaca e anidride carbonica nel cosiddetto "stripper" ad alta pressione, operante sostanzialmente alla stessa pressione del reattore e ad una temperatura di poco più elevata, il quale è costituito da uno scambiatore a fascio tubiero posto verticalmente, in cui la soluzione di urea uscente dal reattore e contenente carbammato non reagito e ammoniaca in eccesso, viene fatta scorrere in strato sottile lungo l'interno dei tubi, mentre vapore saturo a media pressione (1-3 MPa) viene fatto circolare e condensare, alle temperature indicate dai documenti di progetto, nella camera esterna al fascio tubiero, per fornire l'energia necessaria al flash dell'ammoniaca in eccesso e alla decomposizione del carbammato. Il corpo di forza dello "stripper" è realizzato in normale acciaio al carbonio, mentre i tubi del fascio tubiero sono generalmente realizzati in un materiale meno soggetto alla corrosione.

13

I gas uscenti dallo "stripper" vengono usualmente ricondensati in un condensatore del carbammato, anch'esso essenzialmente costituito da uno scambiatore a fascio tubiero, il quale viene pertanto a trovarsi a contatto con una miscela simile a quella del decompositore (con eccezione dell'urea) e quindi assai corrosiva. Anche in questo caso il rivestimento interno e il fascio tubiero sono realizzati con i suddetti particolari materiali inossidabili.

Processi di produzione dell'urea che utilizzano la suddetta metodologia di separazione e ricondensazione del carbammato ad alta pressione sono descritti, ad esempio, nei brevetti US 3.984.469, US 4.314.077, US 4.137.262, EP 504.966, tutti assegnati alla Richiedente. Un'ampia panoramica dei processi maggiormente utilizzati per la produzione dell'urea è inoltre riportata in "Encyclopedia of Chemical Technology", 3^a Edizione (1983), Vol. 23, pagg. 548-574, John Wiley & Sons Ed., al cui contenuto si rimanda per ulteriori dettagli.

Nel caso particolare di uno scambiatore termico a fascio tubiero, quale ad esempio lo "stripper" o il condensatore del carbammato compresi nel ciclo (loop) di sintesi dell'urea, la soluzione ai problemi di corrosione si presenta assai complessa a causa della particolare geometria delle apparecchiature che non permette una distribuzione controllata e riproducibile delle temperature e delle composizioni dei fluidi, specialmente nel caso in cui lo scambio termico è concomitante con reazioni chimiche. Anche in questi casi si è tentato di prevenire la corrosione con degli opportuni rivestimenti della superficie della piastra tubiera e delle altre superfici in contatto coi fluidi corrosivi, con relativo successo, ma senza riuscire finora a produrre a costi ragionevoli un'apparecchiatura tale da essere esercita per tempi soddisfacentemente lunghi.

È altresì noto che la resistenza alla corrosione degli acciai inossidabili a contatto



13

con soluzioni saline acide o alcaline, quali quelle di carbammato in acqua, viene notevolmente aumentata se detti fluidi contengono una piccola quantità di ossigeno, introdotto come aria o altro composto in grado di generare ossigeno, quale ozono o un perossido. Tale tecnologia è stata largamente utilizzata, ed è descritta, ad esempio, nel brevetto US 2.727.069 (Stamicarbon) e US 4.758.311 (alla Richiedente). Tuttavia, benchè costituisca un notevole miglioramento, questa soluzione tecnica presenta ancora alcuni inconvenienti, sia per il maggior controllo necessario ad evitare la formazione di zone con una concentrazione di ossigeno vicina ai limiti di esplosività, sia perché la distribuzione dell'ossigeno non è uniforme, specialmente in presenza di sistemi bifasici gas/liquido quali quelli presenti in tutto il ciclo di sintesi dell'urea, e non garantisce pertanto una soddisfacente protezione dalla corrosione in qualsiasi punto della superficie esposta.

Leghe e metalli diversi da acciaio inossidabile sono già stati proposti in precedenza come materiali per la fabbricazione di reattori per la sintesi dell'urea. Così, ad esempio, UK 1.046.271 (Allied Chemical Corp.) riporta un processo per la sintesi diretta dell'urea a 205 °C e 27 MPa in cui il reattore è completamente in zirconio. È tuttavia evidente che un tale reattore presenta notevoli costi e difficoltà di costruzione.

Reattori per la sintesi dell'urea in acciaio al carbonio rivestito di zirconio o titanio sono menzionati nella pubblicazione "Chemical Engineering" del 13 maggio 1974, pagg. 118-124, come alternativa ai reattori rivestiti in acciaio inossidabile.

Nel brevetto US 4.899.813 (assegnato alla Richiedente) viene descritta la costruzione e l'uso di apparecchiature verticali a fascio tubiero specialmente adatte per l'operazione di stripping ad alta pressione della soluzione di urea proveniente dal reattore di sintesi. Al fine di impedire la corrosione nelle zone all'interno dei tubi,

dove avviene lo scambio termico e la decomposizione del carbammato, ed è dunque massima l'aggressività del fluido, è stato utilizzato un fascio tubiero formato da tubi bimetallici, cioè costituiti da una parte esterna in acciaio INOX, e una interna, assai sottile (0,7-0,9 mm) in zirconio, solidale, ma non saldata, con la prima. La restante parte dello scambiatore/stripper in contatto con la soluzione di urea è invece costruito con la normale tecnica dell'acciaio al carbonio rivestito con un adatto acciaio inossidabile. Si risolvono in tal modo i problemi legati alla corrosione all'interno dei tubi, data l'eccellente resistenza dello zirconio, senza comunque incorrere nelle difficoltà legate alla realizzazione di giunzioni speciali acciaio/zirconio, che non sono direttamente saldabili tra loro in modo efficiente, e mantenendo al contempo economica la realizzazione dell'apparecchiatura.

Nonostante gli eccellenti risultati ottenuti applicando quest'ultima tecnologia, è stato tuttavia trovato che in certe zone dello scambiatore, specialmente concentrate intorno alla piastra tubiera inferiore dello "stripper" e nella camera corrispondente, si verificano comunque, in condizioni di estrema aggressività dei fluidi, imprevedibili fenomeni di corrosione. Lo stesso problema non è escluso si possa verificare, nel lungo periodo, anche in altre apparecchiature a fascio tubiero operanti in condizioni paragonabili di aggressività.

D'altra parte, il rivestimento integrale di detta apparecchiatura con zirconio, titanio o una loro lega comporta notevoli problemi applicativi, sia in termini di ingegneria della costruzione per la mancanza di omogeneità dei giunti saldati, che dal punto di vista della sicurezza, perché l'accorgimento dei fori-schiaia, quand'anche venisse utilizzato secondo la tecnica nota, porterebbe al contatto diretto del fluido corrosivo con l'acciaio al carbonio sottostante il rivestimento, producendo rapidamente danni strutturali, talvolta prima che la perdita possa essere rilevata.

Non è stato pertanto ancora risolto in modo completamente soddisfacente il problema della durevolezza delle apparecchiature a pressione esposte a fluidi molto corrosivi, specialmente per quanto riguarda le apparecchiature a fascio tubiero utilizzate nel ciclo di sintesi dell'urea.

Nel corso della sua attività di continuo miglioramento della propria tecnologie, la Richiedente ha adesso trovato che i suddetti problemi inerenti alle apparecchiature a fascio tubiero con tubi bimetallici possono essere sorprendentemente superati adottando un particolare tipo di rivestimento pluristrato della parte non tubiera esposta ai fluidi di corrosione. Tale nuovo approccio consente inoltre di utilizzare comunque una ridotta quantità di materiale anticorrosivo per il lining, pur incrementando sensibilmente la durata operativa dell'apparecchiatura.

Forma pertanto un primo oggetto della presente invenzione una apparecchiatura a fascio tubiero adatta per effettuare efficientemente lo scambio termico, in condizioni di elevate pressioni e temperature, tra almeno due fluidi di cui uno avente caratteristiche di elevata aggressività nelle condizioni di processo, comprendente un corpo cavo dotato di un involucro esterno, o corpo di forza, atto a sopportare le pressioni di esercizio e costituito da un materiale soggetto a corrosione per contatto con detto fluido altamente aggressivo, e delle opportune aperture per l'introduzione e l'uscita dei fluidi, all'interno del quale si distinguono almeno due cavità separate tra loro da una terza cavità a tenuta rispetto ad esse posta tra due setti o piastre incernierati sul corpo di forza, dette due cavità essendo comunicanti tra loro attraverso una molteplicità di tubi bimetallici in acciaio inossidabile, la parete interna dei quali è posta in contatto con detto fluido ad elevata aggressività ed è dotata di un rivestimento in un materiale scelto tra titanio, zirconio o una lega di uno di essi altamente resistente alla corrosione, costituenti un fascio tubiero posto tra i detti due setti che attraversa

detta terza cavità, caratterizzato dal fatto che almeno una di dette due cavità è in contatto con detto fluido ad elevata aggressività ed è delimitata, almeno in parte, da una parete comprendente almeno tre strati metallici così costituiti:

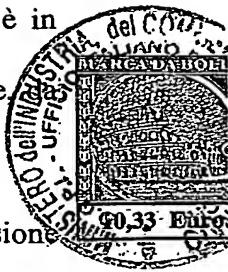
- A) uno strato esterno atto a sopportare la spinta di pressione, soggetto a corrosione per contatto con detto fluido di processo ad elevata aggressività;
- B) uno strato intermedio in acciaio inossidabile, saldato a forza e a tenuta con la bocca in acciaio inossidabile di ciascuno di detti tubi bimetallici costituenti il fascio tubiero;
- C) uno rivestimento anticorrosivo a contatto con detto fluido ad elevata corrosività, costituito da un materiale scelto tra titanio, zirconio o una lega di uno di essi, saldato a tenuta con il rivestimento interno di ciascuno di detti tubi bimetallici.

Forma inoltre un secondo oggetto della presente invenzione un metodo per la fabbricazione di detta apparecchiatura.

Altri oggetti della presente invenzione risulteranno inoltre evidenti per il tecnico del ramo nel seguito della presente descrizione.

Il termine "lega di" come qui utilizzato con riferimento ad un determinato metallo, si riferisce ad una lega comprendente il detto metallo in quantità di almeno il 40% in peso.

In accordo con la presente descrizione, il termine "resistente alla corrosione" riferito ad un materiale nei confronti di un fluido in certe condizioni di processo, definisce un materiale che presenta una corrosione inferiore a 0,1 mm/anno misurata secondo la normativa ASTM A 262 pratica C HUEY TEST, in particolare adottata per i rivestimenti attuali in acciaio inossidabile 25/22/2. Indici di corrosione per i materiali di normale uso industriale sono riportati in diversi manuali noti al tecnico del



113

ramo, come, ad esempio, nelle tabelle 23-22 sino a 23-24, del citato "Perry's Chemical Engineering Handbook", alla voce Ammonium Carbamate.

Il termine "saldatura a forza" e "saldatura a tenuta", come utilizzati nella presente descrizione e nelle rivendicazioni, si riferiscono alle seguenti definizioni tratte dalla norma ASME VIII Div.1 UW20:

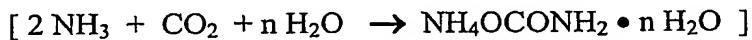
- una saldatura a forza è una saldatura con caratteristiche tali da soddisfare le prescrizioni di progetto, in base alle caratteristiche meccaniche ed agli sforzi derivanti dall'espansione delle parti saldate;
- una saldatura a tenuta (o di sigillo) viene eseguita con lo scopo di evitare perdite e le sue dimensioni non sono determinate sulla base dei carichi precedentemente espressi per le saldature a forza.

Le apparecchiature a pressione in accordo con la presente invenzione sono utilizzabili per effettuare efficientemente operazioni di scambio termico tra due fluidi mono o multifasici, uno dei quali presenti caratteristiche di elevata corrosività verso i normali acciai al carbonio, e di moderata corrosività, anche occasionale, verso gli acciai inossidabili. Questi ultimi materiali sono ben noti al tecnico del ramo e sono costituiti in generale da leghe a base di ferro, cromo e carbonio, quest'ultimo in minori quantità rispetto agli acciai comuni. Per applicazioni speciali certi acciai inossidabili contengono anche quantità variabili di nichel, molibdeno, manganese. La buona resistenza alla corrosione, è dovuta alla proprietà di queste leghe di passivarsi in ambiente sufficientemente ossidante, tramite la formazione di una pellicola superficiale di ossido inerte e meccanicamente stabile. Parecchi esempi di tali acciai sono menzionati, tra le numerose pubblicazioni disponibili, nel già citato manuale "Perry's Chemical Engineering Handbook", da pag. 23-39 a pag. 23-41 e specialmente le tabelle da 23-10 a 23-15.

HP

I fluidi di processo ad elevata aggressività cui si fa riferimento nella presente descrizione possono essere monofasici, cioè usualmente costituiti da un liquido, oppure multifasici, normalmente bifasici, costituiti da una fase liquida ed una fase vapore in equilibrio. Tipici fluidi di questo genere sono quelli presenti nei processi chimici, quali, ad esempio, la produzione di acido nitrico, la produzione di melamina e particolarmente quelli circolanti nella sezione ad alta o media pressione di un impianto di sintesi dell'urea, quali appunto le soluzioni acquose o acquoso/ammoniacali di carbammato o di urea e carbammato presenti nel decompositore o "stripper" del carbammato, a valle del reattore, o nel condensatore del carbammato.

Queste ultime apparecchiature operano a pressioni normalmente comprese tra 10 e 40 MPa e temperature tra 70 e 300 °C, in presenza di miscele contenenti acqua, ammoniaca, anidride carbonica e carbammato di ammonio che è il prodotto di condensazione di detti composti secondo la reazione:



Preferibilmente le condizioni operative sono una pressione di 12-25 MPa e una temperatura di 120 e 240 °C.

Negli usuali impianti industriali per la produzione dell'urea, a cui la presente invenzione si riferisce particolarmente, le suddette apparecchiature comprese nelle sezioni ad alta o media pressione contengono normalmente volumi compresi tra 2000 e 100000 litri.

L'apparecchiatura a pressione in accordo con la presente invenzione può assumere svariate forme e geometrie, sia internamente che esternamente, in dipendenza della funzione per cui viene utilizzata. Opportunamente essa è costruita in accordo con i criteri tipici degli scambiatori termici a fascio tubiero per alte pressioni. Pertanto

assume di solito forma cilindrica con due calotte semisferiche poste alle estremità del cilindro, al fine di meglio distribuire la spinta di pressione. Nelle calotte semisferiche e lungo il corpo cilindrico sono opportunamente praticate delle aperture per l'entrata e l'uscita dei fluidi, l'introduzione di eventuali sensori e una apertura per ispezioni (passo d'uomo). A seconda dell'utilizzo, essa può inoltre essere orientata orizzontalmente, come ad esempio nel caso del condensatore per il carbammato, o verticalmente, come nel caso dello "stripper".

La parete esterna dell'apparecchiatura, che sopporta pressochè per intero la spinta di pressione, è costituita da uno spesso involucro in acciaio al carbonio, detto anche corpo di forza, avente uno spessore calcolato in funzione della pressione da sopportare e variabile usualmente da 20 a 350 mm. Negli scambiatori ad alta pressione, la parete esterna può assumere convenientemente spessori diversi in funzione della pressione che deve effettivamente sopportare. Tipicamente, la zona cilindrica centrale, a contatto con il vapore a pressioni da 0,2 a 5 MPa, ha preferibilmente spessori variabili tra 20 e 100 mm, mentre la parete delle calotte e del cilindro in prossimità di queste, sottoposto alla pressione dei fluidi di processo, ha spessori proporzionalmente maggiori, preferibilmente tra 100 e 300 mm. La parete può essere costituita da un unico strato o da più strati assemblati secondo la tecnica nota.

All'interno dell'apparecchiatura si distinguono almeno tre cavità (o camere) distinte e separate tra loro da due setti o piastre opportunamente disposte trasversalmente all'asse principale dell'apparecchiatura, e comprendenti anch'esse un elemento piano in acciaio al carbonio, di solito con spessore da 40 a 400 mm, atto a sopportare la differenza di pressione tra le cavità da esse definite. Nel caso più comune, le due piastre sono poste ciascuna in vicinanza di una delle due calotte e definiscono un volume centrale di geometria essenzialmente cilindrica. Ciascuna

piastra è fissata a tenuta sulla parete circolare mediante saldatura, in modo che non possano esservi scambi di materia tra cavità contigue. Alternativamente, dette piastre definiscono due cavità poste dallo stesso lato dell'apparecchiatura, tra loro separate da un ulteriore setto o piastra, come ad esempio nella tipica tecnica costruttiva del condensatore del carbammato di tipo Kettle, nel quale le dette due piastre sono riunite in una unica piastra trasversale avente una faccia divisa a metà da un setto saldato trasversalmente.



Nelle apparecchiature a fascio tubiero oggetto della presente invenzione, una molitudine di tubi è fissata tra le due piastre, le quali sono per questo opportunamente forate e comunemente denominate piastre tubiere, in modo che sia possibile il passaggio di un fluido tra le due cavità poste all'estremità. Un secondo fluido viene fatto circolare nella cavità intermedia per effettuare lo scambio termico attraverso la parete dei tubi.

Detti tubi sono in numero variabile a seconda delle specifiche di progetto, ma sono di solito compresi tra un minimo di 2 fino a circa 10000 per le apparecchiature più grandi. Preferibilmente i tubi sono da 100 a 5000, e il loro diametro è variabile da 10 a 100 mm. La lunghezza dei tubi coincide di solito con la lunghezza del corpo centrale dell'apparecchiatura ed è preferibilmente compresa tra 1 a 10 m, la loro forma è solitamente lineare, ma non sono esclusi tubi comprendenti parti curve o toroidali. Setti intermedi (detti anche "baffles", secondo la terminologia inglese più usuale) possono essere disposti nella cavità intermedia a supporto dei tubi. Questi sono usualmente costruiti in acciaio al carbonio e hanno spessori di pochi millimetri, non dovendo sopportare alcuna spinta di pressione.

Secondo la presente invenzione, ciascun tubo comprende almeno due strati metallici, quello esterno, preferibilmente di spessore maggiore, costituito da un

AB

materiale relativamente resistente alla corrosione in presenza di fluidi contenenti agenti passivanti, quale un acciaio inossidabile, il quale è anche atto a sopportare la differenza di pressione tra interno ed esterno del tubo, e uno strato interno di rivestimento, preferibilmente più sottile, in un materiale scelto tra titanio, zirconio o una loro lega comprendente possibilmente anche altri metalli, con caratteristiche di elevata resistenza alla corrosione.

Preferibilmente il rapporto tra lo spessore dello strato in acciaio inossidabile, e lo spessore dello strato di rivestimento è compreso tra 1 e 20, più preferibilmente tra 2 e 8. Gli spessori sono comunemente di 1-20 mm per lo strato esterno, e di 0,5-3 mm per lo strato di rivestimento. Il fluido di processo con caratteristiche di elevata corrosività si trova all'interno delle calotte poste all'estremità dell'apparecchiatura, e scorre all'interno dei detti tubi, costituendo il fluido a maggiore pressione. Nella cavità intermedia viene alimentato di solito vapore acqueo saturo a pressioni variabili tra 0,2 e 5 MPa, che condensando libera la necessaria quantità di calore, ad esempio per decomporre il carbammato.

Detti tubi bimetallici possono essere ottenuti utilizzando le normali tecniche metallurgiche per la fabbricazione di rivestimenti metallici in metalli speciali quali zirconio o titanio. Una tecnica preferita è quella descritta nel menzionato brevetto US 4.899.813, il cui contenuto è qui incorporato come riferimento. Più preferibilmente il rivestimento di detti tubi è in zirconio con purezza maggiore del 97%.

Almeno una delle cavità in cui è suddiviso l'interno dell'apparecchiatura in accordo con la presente invenzione è posta in contatto con un fluido altamente corrosivo nelle usuali condizioni di processo, non soltanto verso il normale acciaio al carbonio, ma anche verso gli acciai inossidabili normalmente utilizzati nella tecnica, benchè in tal caso gli effetti della corrosione possano manifestarsi dopo cicli di una

certa durata. È stato trovato dalla Richiedente che è possibile garantire la sicurezza e l'affidabilità nel tempo delle apparecchiature soggette a condizioni d'uso così pesanti, effettuando, in tutto o in parte, la costruzione di dette cavità esposte a corrosione mediante la struttura anzidetta comprendente almeno tre strati di diverso materiale. Infatti, secondo un aspetto preferito per la maggiore economicità, è possibile utilizzare la struttura a tre strati solo nelle zone predisposte a maggior rischio di corrosione, ottenendo comunque una apparecchiatura con le suddette eccellenti caratteristiche.

In accordo con la presente invenzione, lo strato (A) è costituito essenzialmente da acciaio al carbonio e può coincidere almeno in parte con l'involturlo esterno della calotta. Lo spessore di questo strato dipende dalla pressione massima di utilizzo dell'apparecchiatura e varia preferibilmente da 20 a 500 mm. Esso può anche avere spessori differenti in corrispondenza di punti diversi della stessa cavità, come ad esempio, lo spessore dello strato che costituisce la piastra forata rispetto allo spessore della calotta. In particolare lo spessore dello strato A della piastra forata è preferibilmente compreso tra 40 e 500 mm, mentre quello della parete esterna è di solito minore e preferibilmente compreso tra 40 e 350 mm.

Gli acciai al carbonio che costituiscono lo strato A sono tipicamente scelti tra quelli normalmente utilizzati nella tecnica metallurgica come materiale da costruzione con elevate proprietà meccaniche quali elasticità, duttilità, e durezza (si veda ad esempio la citata pubblicazione "Perry's Chemical Engineering Handbook", pa. 23-15).

Su almeno una parte della superficie dello strato A di detta cavità è disposto un secondo strato laminare B costituito da acciaio inossidabile. Lo spessore dello strato B è compreso preferibilmente tra 1 e 40 mm, più preferibilmente tra 3 e 25 mm. Acciai inossidabili adatti per la costituzione dello strato B sono in generale quelli ad elevata

resistenza alla corrosione, tipicamente quelli menzionati precedentemente. Acciai inossidabili adatti allo scopo sono, ad esempio, acciaio AISI 316L, acciai INOX, specialmente, 25/22/2 Cr/Ni/Mo, acciai speciali austeno-ferritici, ed altri usualmente noti agli esperti dell'arte. E' alla portata del tecnico medio del ramo la scelta di un materiale più adatto, sulla base delle prestazioni desiderate nel corso di esercizio. Esempi tipici di detti acciai sono quelli disponibili commercialmente con i seguenti nomi: "2 RE 69" (®, SANDVIK), "724 L" (®, AVESTA), "725 LN" (®, AVESTA), "DP 12" (®, SUMITOMO).

In accordo con la presente invenzione, non tutta la superficie interna della cavità in contatto con il fluido di processo corrosivo deve necessariamente essere costituita dai detti tre strati A, B e C, ma all'occorrenza, certe zone o parti di superficie possono essere costituite soltanto dagli strati A e C intimamente connessi l'uno con l'altro. Il tecnico del ramo determina in sede di progetto se detta cavità possa essere delimitata interamente o parzialmente da una parete a tre strati in accordo con la presente invenzione, sulla base dei dati e dei test disponibili per il processo e l'apparecchiatura considerati. Usualmente, sulla base dei rilevamenti delle zone a maggiore criticità, almeno il 25%, preferibilmente almeno il 40% della superficie di detta cavità è delimitata da una struttura a tre strati.

Secondo una particolare forma di attuazione della presente invenzione, per le apparecchiature utilizzate nei processi di sintesi dell'urea, si è trovato che è sufficiente che soltanto la piastra tubiera sia costituita da detta struttura a tre strati, mentre la restante superficie della cavità (o calotta) può essere convenientemente costituita solo dagli strati A e C. In tal modo si realizza una struttura semplificata e di minor costo che comunque permette il raggiungimento dei risultati desiderati poiché interviene a migliorare le prestazioni nella zona di maggiore criticità.

Secondo un altro aspetto preferito della presente invenzione, detta cavità a tre strati A-B-C, la parete a diretto contatto con il fluido di processo è delimitata interamente da detta parete a tre strati A-B-C, opportunamente sagomata, che ha l'ulteriore vantaggio di garantire la continuità strutturale dell'intera apparecchiatura.



In prossimità dello sbocco sulla superficie della piastra tubiera, lo strato B è saldato a forza con lo strato in acciaio inossidabile di ciascun tubo bimetallico, in modo da garantire la tenuta rispetto al sottostante acciaio al carbonio e sopportare la sollecitazione assiale del tubo. In accordo con la presente invenzione non è necessario che lo strato B e l'acciaio del tubo bimetallico siano dello stesso materiale, ma devono essere opportunamente compatibili in modo da permettere la saldatura tra loro. In generale l'acciaio al carbonio e i vari acciai inossidabili sono saldabili tra loro a forza con soddisfacenti risultati in termini di tenuta e sopportazione del carico.

Secondo la presente invenzione, un terzo strato C è disposto su detto strato B, in intimo contatto con esso, costituito da un materiale metallico scelto tra titanio, zirconio o una loro lega, preferibilmente zirconio o una sua lega contenente almeno il 90% in peso di zirconio, più preferibilmente zirconio puro. Detto strato C costituisce una copertura o rivestimento interno della parete della cavità a diretto contatto con il fluido di processo. Esso ha uno spessore adatto a sopportare a lungo gli stress meccanici e termici in corso d'uso; preferibilmente ha uno spessore compreso tra 0,2 e 4 mm, più preferibilmente tra 0,5 e 3 mm, in analogia con il rivestimento interno di detti tubi bimetallici. Lo spessore dello strato C, come anche quelli degli strati A e B, possono anche essere diversi in diverse zone della apparecchiatura o anche della stessa cavità, in funzione della diversa geometria, del diverso carico e delle caratteristiche del fluido in contatto con esse.

Titanio, zirconio e le loro leghe con certi altri metalli sono notoriamente tra i

materiali metallici più resistenti alla corrosione. Oltre ai metalli puri, leghe Ti-Zr e leghe anticorrosive di titanio o zirconio con altri metalli possono essere utilizzate in accordo con la presente invenzione. Alcuni di tali materiali sono disponibili commercialmente nei formati adatti alla preparazione di rivestimenti secondo le usuali tecniche metallurgiche. Riferimenti a titanio zirconio e loro leghe sono riportati, ad esempio, nel citato "Perry's Chemical Engineering Handbook", pag. 23-50, tab. 23-19. In generale è preferibile che lo strato C sia costituito dello stesso metallo o lega che costituisce il rivestimento interno dei tubi bimetallici del fascio tubiero, più preferibilmente esso è costituito da zirconio.

Lo strato C è generalmente costituito da un materiale metallico non saldabile con i materiali costitutivi dei detti strati B e A, ed è quindi disposto a contatto, appoggiato o compenetrato con questi, ma non saldato sulla loro superficie. Quando lo strato B sia presente solo in certe zone della parete di detta cavità, come, ad esempio, nel citato caso della piastra tubiera nello stripper ad alta pressione nella sintesi dell'urea, detto strato C, che invece si estende preferibilmente su tutta la superficie esposta a corrosione della cavità e ne costituisce il primo rivestimento protettivo, può formare nella zona rimanente un doppio strato A-C con il sottostante acciaio al carbonio. Lo spessore dello strato C in quest'ultimo caso è preferibilmente maggiore di quello predisposto sulla parete a tre strati.

Nella zona della piastra tubiera, lo strato C è saldato a tenuta con il rivestimento interno di ciascun tubo bimetallico, così da impedire il contatto tra il fluido di processo e il sottostante strato B. Tecniche adatte per tale saldatura sono generalmente note al tecnico dell'arte e verranno illustrate successivamente più in dettaglio.

La struttura della parete a tre strati in accordo con la presente invenzione permette sorprendentemente di superare un insieme di inconvenienti non

precedentemente risolti dalla tecnica del ramo. Infatti, specialmente nella zona della piastra tubiera, mentre la saldatura a forza dei tubi bimetallici con lo strato B in acciaio inossidabile assicura la consistenza strutturale dell'apparecchiatura, la disposizione del successivo strato C in un materiale analogo a quello del rivestimento interno del tubo assicura una durevole tenuta e protezione dal fluido di processo. In mancanza dello strato C, la particolare aggressività dei fluidi nella zona della piastra tubiera, unita ad una geometria particolarmente complessa rende insufficiente la resistenza del solo acciaio inossidabile e ne comporta una durata insoddisfacente rispetto ai cicli produttivi desiderati. D'altra parte, l'utilizzo del solo strato C sullo strato A, in assenza dello strato B, comporterebbe significative difficoltà per la realizzazione della saldatura di forza del tubo bimetallico che non potrebbe essere effettuata sul metallo dello strato C, data la sua incompatibilità con l'acciaio inossidabile. Solo la particolare struttura a tre strati della presente invenzione permette di superare con relativa semplicità e con soddisfacenti risultati tutti i suddetti inconvenienti.

Secondo un aspetto preferito della presente invenzione, in certi punti della parete del corpo di forza che delimita ciascuna cavità in contatto con il fluido corrosivo, vengono praticati fori di piccole dimensioni detti fori-spià, la cui funzione è quella di evidenziare eventuali perdite del rivestimento interno prima che l'acciaio al carbonio dello strato A subisca significativi danni dovuti alla corrosione. Un foro-spià consiste normalmente di un tubicino del diametro di 8-15 mm in materiale resistente alla corrosione, che è inserito nel corpo di forza fino a raggiungere il punto di contatto tra quest'ultimo ed il rivestimento di lega o metallo resistente alla corrosione. Nel caso si verifichi una perdita nel rivestimento, a causa dell'elevata pressione, il fluido interno, corrosivo, diffonde immediatamente nella zona interstiziale tra rivestimento e corpo di forza e, se non rilevato, da luogo a rapida corrosione dell'acciaio al carbonio da cui è

costituito quest'ultimo. La presenza dei fori-spias permette il rilevamento di tali perdite. A tal scopo tutte le zone interstiziali sottostanti il rivestimento anticorrosione sono usualmente messe in comunicazione con almeno un foro-spias. Il numero di fori-spias è usualmente da 2 a 4 per ogni virola.

Benchè la tecnica di utilizzo dei fori-spias sia nota nell'arte da lungo tempo, la particolare struttura a tre strati delle pareti della presente apparecchiatura, o di parte di esse, permette di migliorare ulteriormente la sicurezza dell'intero manufatto praticando i fori spia in modo che attraversino sia lo strato A che lo strato B, e rivestendoli di acciaio inossidabile. In tal modo, una eventuale perdita attraverso il sottile strato C, ad esempio dovuta ad imprevedibile abrasione meccanica o a difetti strutturali del rivestimento, porterebbe il fluido corrosivo in contatto con il solo acciaio inossidabile, che presenta comunque una sufficiente resistenza alla corrosione da permettere la rilevazione della perdita senza che si verifichino significativi danni agli elementi strutturali del corpo di forza.

Un esempio particolare dell'apparecchiatura in accordo con la presente invenzione, relativo ad uno "strippe" ad alta pressione di un impianto per la produzione di urea, viene adesso ulteriormente illustrata facendo riferimento ai disegni riportati nelle figure allegate, senza tuttavia che ciò comporti alcuna limitazione o restringimento della portata complessiva dell'invenzione stessa.

La Figura 1 rappresenta schematicamente una vista prospettica della sezione longitudinale di uno strippe ad alta pressione utilizzato per la decomposizione del carbammato in un impianto per la sintesi dell'urea, realizzato in accordo con la presente invenzione.

La Figura 2 rappresenta schematicamente un particolare della precedente figura 1, relativo alla costituzione della zona di giunzione tra detto tubo appartenente al fascio

18

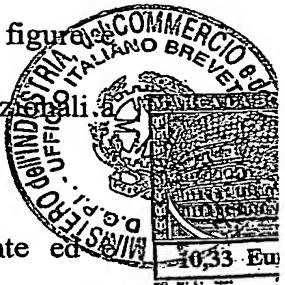
tubiero e la piastra inferiore di appoggio.

Per maggiore semplicità e chiarezza figurativa dei dettagli, nelle figure evidenziato un solo tubo del fascio tubiero e le dimensioni non sono proporzionali a quelle reali.

Lo "stripper" raffigurato nella figura 1 è posizionato verticalmente ed essenzialmente costituito da tre sezioni cave, la camera superiore 1, di forma emisferica, la camera intermedia 3 di forma cilindrica, attraversata dal fascio tubiero, e la camera inferiore 2 di forma emisferica. Il diametro della sezione cilindrica è di circa 1,5 - 2 metri e la lunghezza di circa 4 - 6 metri. Alle estremità superiore e inferiore dell'apparecchiatura si distinguono due passi d'uomo 7 e 8 rispettivamente, mentre le camere 1 e 2 sono separate dalla camera 3 dalle due piastre tubiere 15 e 16 rispettivamente, ciascuna portante tra i 1500 ed 4000 fori per lo sbocco dei tubi. Il resto della parete delle due camere 1 e 2 è delimitata dal corpo di forza 14.

Alla camera superiore 1 afferisce dalla linea 9 la soluzione proveniente dal reattore di sintesi dell'urea, avente una temperatura di circa 180-200 °C e una pressione di circa 14-17 MPa, comprendente urea, acqua, ammoniaca in eccesso carbammato non convertito, che viene distribuita mediante il toroide 13. Il liquido, indicato dal livello 17, si raccoglie sul fondo della camera, e cola all'interno di ciascun tubo 4 formando uno strato sottile, mentre la parte centrale del tubo è attraversata in controcorrente dai vapori di ammoniaca e anidride carbonica che si liberano nella fase di decomposizione e "stripping". Detti vapori fuoriescono poi attraverso la linea 10.

L'intera superficie interna della camera 1 è rivestita di acciaio inossidabile, ad esempio 25/22/2 Cr/Ni/Mo (grado urea) di spessore di circa 3-10 mm, preferibilmente 5 mm, che presenta una resistenza soddisfacente ai fluidi di processo nelle condizioni ivi esistenti.



La sezione centrale dell'apparecchiatura comprende la camera cilindrica 3, delimitata verso l'esterno dalla parete 20 in acciaio al carbonio, di spessore usualmente tra 10 e 40 mm e attraversata dal fascio tubiero, nella quale si alimenta, attraverso l'ingresso 19, vapore saturo ad una pressione di circa 2-3 Mpa e una temperatura da 200 a 240 °C, che circola all'esterno dei tubi e condensa sulla parete esterna degli stessi cedendo calore alla soluzione acquosa di urea e carbammato che scorre all'interno. Il liquido di condensa del vapore esausto fuoriesce poi dalla linea 18. In tal modo viene decomposto il carbammato e vaporizzata l'ammoniaca in eccesso che funziona anche come agente di "stripping". Ciascun tubo 4 del fascio tubiero è costituito da uno strato esterno in acciaio inossidabile, ad esempio 25/22/2 Cr/Ni/Mo (grado urea), di spessore di circa 2-3 mm, rivestito all'interno da uno strato non saldato in zirconio di spessore di circa 0,7-0,9 mm, ed è fabbricato in accordo con detto brevetto US 4.899.813. Lo spessore relativamente sottile di quest'ultimo permette di evitare i problemi di distorsione che intervengono normalmente negli elementi formati da due strati metallici aventi coefficienti di dilatazione termica molto diversi tra loro, pur garantendo la desiderata protezione dalla corrosione. Nella parte superiore del tubo bimetallico, viene inserito un canotto distributore (ferrula) con lunghezze comprese tra i 200 ed i 600 mm, questo canotto, ha come scopo quello di determinare il livello di liquido nella camera 1 e la sua uniforme distribuzione all'interno dei tubi bimetallici. Questa estremità del tubo non necessita del rivestimento interno di zirconio e viene normalmente realizzata in 25/22/2 Cr/Ni/Mo. La restante parte 6 di ciascun tubo, che si prolunga lungo tutta la camera 3 fino a fissarsi sulla piastra inferiore 16, è invece bimetallica ed appoggia ciascuna estremità su una delle piastre forate mediante una struttura saldata a forza e a tenuta che verrà dettagliatamente descritta successivamente con riferimento alla figura 2.

La camera inferiore 2 è delimitata da un corpo di forza 14 analogo alla camera 1, e dalla piastra tubiera inferiore 16. All'interno di tale camera, e specialmente nella zona della piastra tubiera dove cola la soluzione acquosa di urea proveniente dal fascio tubiero, si verificano le condizioni di maggiore aggressività e attacco alla parete interna. La soluzione di urea depurata in buona parte dal carbammato si raccoglie sul fondo della camera 2 e viene spinta nel sifone 11 da cui procede poi verso le ulteriori sezioni di purificazione ed essiccamiento. Attraverso l'ingresso 12, può essere immessa ulteriore ammoniaca, se necessario, oppure anidride carbonica secondo una tecnologia alternativa, per favorire lo stripping. Dallo stesso ingresso viene anche introdotta aria di passivazione, quando richiesto.

In accordo con la presente invenzione, la parete della camera 2 (corpo di forza e piastra tubiera) comprende tre strati metallici sovrapposti costituiti rispettivamente da acciaio al carbonio, acciaio inossidabile e zirconio, come di seguito illustrato più dettagliatamente con riferimento allo schema rappresentato nella Figura 2, relativo alla zona di congiunzione di un tubo bimetallico con la piastra tubiera.

Nella Figura 2 si distingue essenzialmente la sezione del corpo di forza 21 che costituisce lo strato A in acciaio al carbonio, avente maggior spessore, usualmente 100-400 mm, la sezione in acciaio inossidabile 22, che costituisce lo strato B, sulla superficie del quale è appoggiato il rivestimento 23 costituito da un sottile strato C di zirconio.

Lo strato 21 in tal caso coincide con il corpo della piastra tubiera 16 ed è dimensionato in modo da sopportare lo sforzo dovuto alla differenza di pressione tra la camera inferiore 2, di raccolta della soluzione acquosa di urea, e la camera cilindrica intermedia 3, dove condensa il vapore. Tale pressione, per gli usuali processi di produzione dell'urea, è compreso tra 14 e 18 MPa, preferibilmente 15-16 MPa. In

FB

prossimità di un tubo 4 appartenente al fascio tubiero, lo strato 21 è opportunamente perforato e possibilmente saldato al tubo stesso lungo il margine del foro.

Sul lato rivolto verso la cavità 2 dello strato 21 è posto uno strato laminare 22 di acciaio inossidabile che costituisce lo strato B in accordo con la presente invenzione. Questo ha preferibilmente uno spessore da 3 a 20 mm ed è costituito, nel caso particolare, di un acciaio inossidabile "grado urea". Si definisce "grado urea" una tipologia commerciale di acciai inossidabili con particolare resistenza alla corrosione di soluzioni di carbammato di ammonio. Tra gli acciai preferiti sono gli acciai austenitici e INOX "grado urea". Lo strato laminare 22 può essere costituito da elementi laminari di adatto spessore, saldati tra loro e la sottostante strato 21, oppure, specialmente nel caso della piastra tubiera, da un riporto di saldatura. In prossimità del punto di attraversamento e sbocco nella cavità 2 di un tubo del fascio tubiero, lo strato 22 è saldato a forza con lo strato esterno 24 del tubo mediante una saldatura circolare 26, in modo che i due strati formino una struttura continua e a tenuta rispetto all'acciaio al carbonio dello strato 21.

Sulla superficie dello strato 22 rivolta verso la cavità 2 si appoggia lo strato 23 costituente il rivestimento anticorrosivo C della presente invenzione. Questo è preferibilmente costituito da zirconio con uno spessore tra 2 e 3 mm. Lo strato 23 viene disposto in modo da aderire perfettamente o compenetrarsi superficialmente sullo strato 22. Ciò viene ottenuto con metodi diversi dalla saldatura (in tal caso non utilizzabile) quali, ad esempio, "explosive cladding" o "thermal spraying", secondo la terminologia inglese di uso comune.

In prossimità dello sbocco di ciascun tubo bimetallico 4, detto strato 23 è sovrapposto alla saldatura 26 dello strato B in acciaio inossidabile ed unito direttamente con il rivestimento interno 25 del tubo mediante la saldatura a tenuta 27,

disposta circolarmente intorno al foro di sbocco. Preferibilmente un tratto del rivestimento 25 viene prolungato di alcuni centimetri oltre lo strato 23 per favorire il gocciolamento del liquido.

Secondo un particolare aspetto della presente invenzione, un certo numero di fori-spiag (schematicamente indicati col riferimento 28 in figura 2) viene praticato attraverso gli strati 21 e 22 (cioè A e B) della parete della cavità 2, sia lateralmente nella piastra tubiera, sia nella parete della calotta, in modo tale da sboccare al di sotto di detto strato di rivestimento 23. Detti fori spia sono praticati secondo una qualsiasi delle diverse tecniche normalmente in uso e sono rivestiti internamente in acciaio inossidabile o anche con lo stesso materiale dello strato 23.

Un secondo aspetto della presente invenzione riguarda un metodo di fabbricazione della suddetta apparecchiatura a fascio tubiero con migliorate prestazioni.

In accordo con ciò, il metodo per la fabbricazione dell'apparecchiatura a fascio tubiero secondo la presente invenzione, adatta specialmente per effettuare scambi termici tra fluidi di cui uno avente elevata aggressività chimica, comprende la fabbricazione di un corpo cavo dotato di un involucro esterno, o corpo di forza, atto a sopportare le pressioni di esercizio e costituito da un materiale soggetto a corrosione per contatto con detto fluido altamente aggressivo, e la formazione, all'interno di detto corpo cavo di almeno due cavità separate tra loro da una terza cavità a tenuta rispetto ad esse, mediante l'interposizione di almeno due piastre, o setti, incernierate sul corpo di forza, sulle quali viene inserita, per mettere in comunicazione tra loro dette cavità, una molteplicità di tubi bimetallici in acciaio inossidabile costituenti un fascio tubiero, la cui parete interna è dotata di un rivestimento in un materiale scelto tra titanio, zirconio o una lega di uno di essi altamente resistente alla corrosione, in modo tale che,

durante l'uso, detta parete interna dei tubi e la parete di almeno una di dette due cavità è in contatto con detto fluido ad elevata aggressività, detto metodo essendo caratterizzato dal fatto che la parete che delimita detta almeno una cavità è fabbricata, almeno in parte, sovrapponendo uno sull'altro nell'ordine i seguenti tre strati metallici:

- A) uno strato esterno atto a sopportare la spinta di pressione, soggetto a corrosione per contatto con detto fluido di processo ad elevata aggressività;
- B) uno strato intermedio in acciaio inossidabile, saldato a forza e a tenuta con la bocca in acciaio inossidabile di ciascuno di detti tubi bimetallici costituenti il fascio tubiero;
- C) uno rivestimento anticorrosivo posto sulla superficie interna a contatto, durante l'uso, con detto fluido ad elevata corrosività, costituito da un materiale scelto tra titanio, zirconio o una lega di uno di essi, saldato a tenuta con il rivestimento interno di ciascuno di detti tubi bimetallici.

Preferibilmente, l'intera parete che delimita detta cavità in contatto con il fluido altamente aggressivo è fabbricata mediante la suddetta struttura a tre strati.

Nel caso preferito della fabbricazione di uno "stripper" per la soluzione di urea, detta cavità in contatto con il fluido corrosivo è quella inferiore, mentre quella superiore, a contatto con la soluzione di urea e carbammato in condizioni più blande, non necessita la fabbricazione della struttura a tre strati, ma è costituita dai soli strati A e B.

La realizzazione del rivestimento anticorrosivo che costituisce lo strato C in accordo con la presente invenzione può essere effettuata secondo una qualsiasi delle adatte tecniche metallurgiche note nell'arte, quale, ad esempio la posa, sulla superficie dello strato B, di elementi laminari nel metallo o lega prescelti, opportunamente tagliati e sagomati in modo da adattarsi alla forma della superficie da ricoprire. Gli elementi

13

vengono disposti gli uni accostati agli altri e successivamente saldati tra loro a tenuta. Scanalature, supporti, elementi di raccordo e altri interventi o manufatti vengono predisposti, specialmente lungo i bordi da saldare, secondo la normale prassi nota al tecnico del ramo. Metodi di saldatura di metalli quali zirconio, titanio e loro leghe, benchè meno comuni della saldatura di acciai, sono noti e facilmente applicabili.

In accordo con un modo di realizzare detto metodo di fabbricazione, relativo alla parete della cavità inferiore di uno stripper ad alta pressione per la decomposizione del carbammato e la depurazione di una soluzione di urea, sul corpo di forza A costituito essenzialmente da lamiere in acciaio al carbonio calandrate e saldate, viene applicato un secondo strato B costituito da lamiere in acciaio inossidabile appoggiate al corpo di forza ed ancorate allo stesso mediante processo di saldatura. Lo spessore di queste lamiere, è preferibilmente compreso tra 3 e 10 mm, e più preferibilmente di 5 mm. Dette lamiere sono tagliate e saldate per i bordi, secondo l'usuale tecnica di fabbricazione dei rivestimenti per le apparecchiature impiegate nella sintesi dell'urea, ad un sottostante riporto di saldatura in acciaio inossidabile applicato a riempimento di una serie di scanalature aventi profondità di circa 3 mm e larghezza di circa 20 mm, precedentemente praticate sulla superficie dell'acciaio al carbonio con opportuna geometria corrispondente alla forma delle lamiere. Al di sotto delle scanalature, a distanza adeguata tra loro, preferibilmente da 500 a 1500 mm, un certo numero di forispia vengono quindi praticati nel corpo di forza e attraverso detto deposito di saldatura, fino a sboccare sulla superficie di quest'ultimo, con funzione di monitoraggio delle perdite durante l'esercizio dell'apparecchiatura.

In una seconda fase preferita della fabbricazione, una piattina di zirconio, con funzione di supporto viene posta su detto deposito di saldatura, nello spazio lasciato libero dalle lamiere in acciaio inossidabile. Si procede quindi con la conseguente

applicazione di lamiere aggiuntive in zirconio di spessore variabile come precedentemente descritto, comunque di spessore non inferiore ai 3 mm, che vengono saldate tra loro e sul sottostante supporto in zirconio fino a coprire interamente a tenuta la superficie della cavità inferiore (o fondo) dello stripper. La tecnologia di saldatura di questo metallo, come anche del titanio e delle sue leghe, è nota, ma generalmente più complessa di quella dell'acciaio e deve essere condotta in corrente di un gas inerte, normalmente di argon. I fori-schiaffi assumono in questa fase anche la vantaggiosa funzione di assicurare la necessaria protezione di gas inerte alla superficie sottostante della lamiera in zirconio, mediante insufflaggio con argon.

La realizzazione della piastra tubiera di detta cavità inferiore con la struttura a tre strati in accordo con la presente invenzione, viene preferibilmente effettuata con una variante del metodo precedentemente descritto, che forma anch'essa parte della presente invenzione. Essa presenta in particolare le seguenti fasi costruttive, in successione.

Sulla piastra tubiera, le cui dimensioni sono dipendenti dalle specifiche di progetto, ma è usualmente costituita da un setto circolare essenzialmente in acciaio al carbonio (corpo resistente) di spessore tra 300 e 350 mm, viene eseguita una serie di fori di dimensioni adeguate atte a ricevere i tubi bimetallici destinati ad effettuare lo scambio di calore tra la soluzione di carbammato ed il vapore immesso lato mantello nella suddetta terza cavità. La piastra tubiera viene quindi rivestita, sul lato rivolto verso la cavità inferiore, con uno strato B costituito da un riporto di saldatura di acciaio inossidabile in 25/22/2 Cr/Mo/Ni mediante gli usuali processi di saldatura (ad esempio ad arco sommerso). Nei fori praticati in precedenza vengono quindi inseriti i tubi bimetallici, che sono formati da uno strato esterno in acciaio inossidabile e di uno strato interno di zirconio, come descritto in precedenza. Lo strato esterno viene di

ciascun tubo viene quindi saldato a forza con il suddetto strato B, provvedendo poi ad una adatta lavorazione meccanica della superficie della piastra tubiera per permettere il posizionamento del successivo strato in zirconio o in modo da assicurare un'effettiva e duratura protezione della corrosione allo strato sottostante in acciaio inox.



Nella fase successiva, dopo lavorazione della piastra tubiera, si provvede a stendere sulla superficie una o più lamiere di zirconio (lining libero) di dimensioni e sagoma tale da non occludere gli sbocchi dei detti tubi. Queste vengono poi collegate tra loro e con la sporgenza dello strato interno in zirconio dei tubi bimetallici mediante una saldatura di sigillo che provvede a chiudere a tenuta l'intera superficie della piastra esposta al contatto con il fluido di processo. In fase di saldatura tutte le superfici interstiziali sono preferibilmente protette, come d'uso, da un atmosfera di argon attraverso opportuni fori spia praticati nella piastra tubiera con tecnica analoga a quella sopra descritta.

Secondo una particolare forma di attuazione del metodo secondo la presente invenzione, mai applicata in precedenza su questa tipologia di apparecchiature a fascio tubiero destinate ad essere esercite in ambiente corrosivo ed in particolare "stripper" utilizzati in impianti per la sintesi dell'urea, detto strato C in zirconio sulla superficie della cavità inferiore e della piastra dello stripper può essere prodotto anche mediante una delle tecniche di termospruzzatura (o "thermal spray" secondo la terminologia più in uso) note nell'arte. Tali tecniche permettono di stendere uno strato continuo e uniforme di un metallo intimamente collegato con il metallo sottostante, mediante spruzzo ad alta temperatura di polveri o vapori dello stesso sulle superfici da ricoprire. Si possono realizzare in tal modo coperture di superfici dalla geometria complessa con strati metallici uniformi e dello spessore desiderato, talvolta anche sensibilmente più sottili di quelli ottenibili mediante disposizione di lamiere come sopra descritto, con

conseguente sensibile risparmio di materiale. Tecniche di "thermal spray" sono descritte, ad esempio, nella pubblicazione "AWS Welding Handbook", volume No. 4, Settima edizione.

Secondo un aspetto preferito della presente invenzione, detto strato C viene ottenuto mediante la tecnica di termospruzzatura ad arco (o "spray arc"). In tutte le variabili essenziali relative ai processi in uso è una tecnica ben conosciuta per applicazioni di riporti duri o anticorrosivi su superfici in acciai al carbonio o altri materiali tra i quali gli acciai inossidabili austenitici ed è stata usata ogni qualvolta si vogliano abbinare delle caratteristiche meccaniche di tenacità al cuore del prodotto, unitamente ad elevate caratteristiche di resistenza alla erosione o corrosione sulla superficie dello stesso, in quanto permette di costituire un intima e solidale unione tra la superficie metallica sottostante ed il suo rivestimento, anche se i metalli dei due strati non sono tra loro saldabili efficacemente. Essa non è stata tuttavia mai applicata alla fabbricazione di parti di apparecchiature a fascio tubiero in contatto con fluidi altamente corrosivi, e in nessun caso in processi per la sintesi dell'urea, in particolare modo in ambienti in presenza di carbammato.

In accordo con detta tecnica, il riporto anticorrosivo che costituisce lo strato C può essere eseguito a mezzo di polveri fuse oppure tramite applicazione di fili metallici precedentemente fusi e conseguentemente spruzzati in forma atomica su una superficie metallica. Prima dell'applicazione è preferibile preparare la superficie base mediante un adeguata sabbiatura o altra tecnica equivalente di pulizia superficiale.

Nel caso particolare qui descritto, viene applicato sullo strato di acciaio inossidabile in 25/22/2 CrNiMo uno spessore di riporto in zirconio variabile tra 0,1-10 mm o anche più, preferibilmente tra 0,5 e 3 mm in funzione della geometria e della funzione delle diverse zone della cavità inferiore dello stripper, e della eventuale

successiva fase di lavorazione meccanica della parte interessata.

In alcuni casi questi riporti vengono integrati nel loro strato superficiale da "vernici" di tipo diverso, tali da permettere il sigillo delle inevitabili porosità prodotte dal materiale spruzzato o riportato. L'utilizzo delle vernici sigillanti dipende dalla tipologia e dal tipo del processo di applicazione, secondo parametri di valutazione alla portata del tecnico dell'arte.

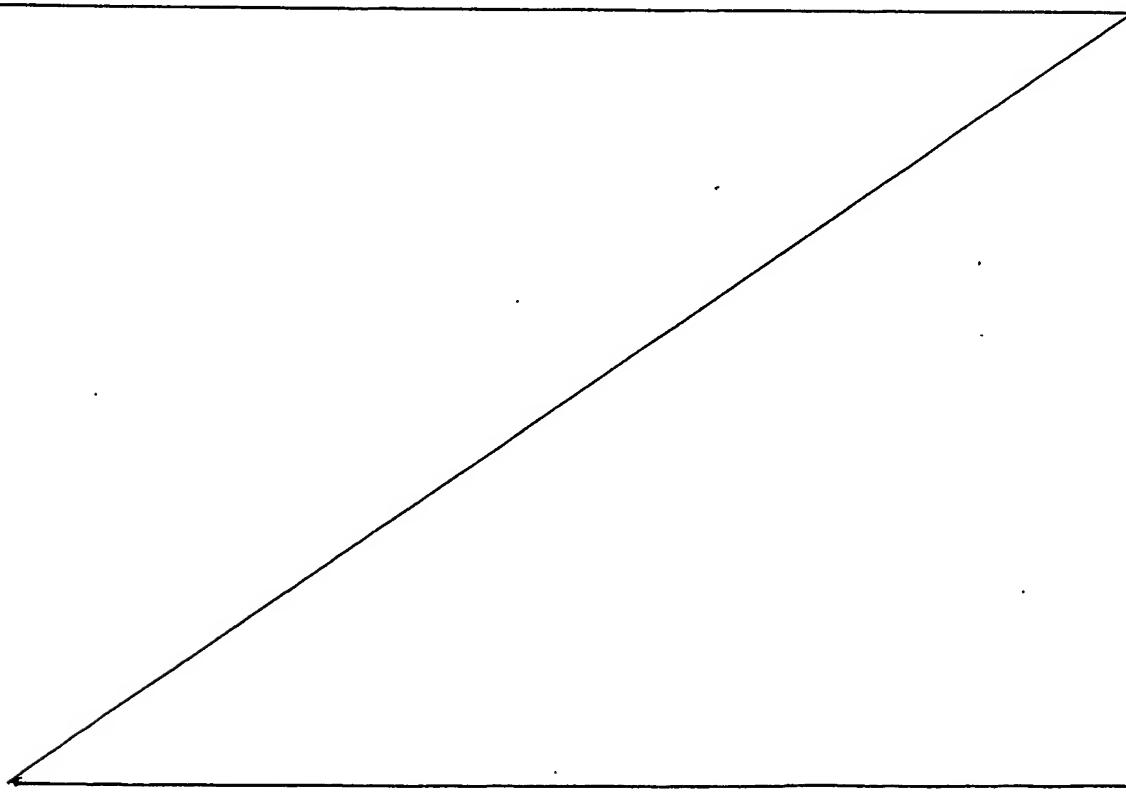
Un ulteriore oggetto della presente invenzione è costituito da un metodo di protezione e ripristino delle superfici di apparecchiature a fascio tubiero in uso, soggette a forti attacchi corrosivi, che sia facile, economico e riproducibile non solo in officina, ma anche su apparecchiature esercite come intervento di ordinaria manutenzione.

La realizzazione del migliorato rivestimento anticorrosivo secondo la presente invenzione è adatto anche per effettuare il ripristino funzionale di preesistenti apparecchiature il cui originale rivestimento necessiti la sostituzione o la riparazione a causa della presenza di significative zone di corrosione che ne pregiudichino la funzionalità e la sicurezza. In particolare, è possibile in tal modo ripristinare completamente la funzionalità originale dell'apparecchiatura, e garantire, per la migliorata prestazione del nuovo rivestimento, una durata e sicurezza di esercizio superiori a quelle originali.

Pertanto, secondo un particolare aspetto della presente invenzione, il metodo di fabbricazione della suddetta apparecchiatura può anche consistere nella modifica, riparazione o "revamping" di una apparecchiatura preesistente. In tal caso le zone effettivamente o potenzialmente esposte a corrosione di una apparecchiatura a pressione a fascio tubiero, ed eventualmente l'intera cavità o parte dell'apparecchiatura a rischio di corrosione, viene rivestita internamente con i necessari strati metallici fino

ad ottenere una struttura a tre strati come precedentemente descritto. A titolo di esempio, comunque non limitativo, nel caso di uno stripper per la sintesi dell'urea con fascio tubiero bimetallico e camere inferiore e superiore delimitate da una parete e una piastra entrambe costituite da un corpo di forza in acciaio al carbonio e uno strato di acciaio inossidabile "grado urea", il metodo di riparazione in accordo con la presente invenzione può consistere semplicemente nella pulitura dell'intera superficie della cavità inferiore (mediante le note tecniche di sabbiatura, alesatura, ecc.) e la successiva apposizione sullo strato di acciaio inossidabile, di uno strato in zirconio dello spessore desiderato, ad esempio tra 0,5 e 3 mm, opportunamente saldato a tenuta con il rivestimento di ciascun tubo bimetallico.

Altre forme di attuazione della presente invenzione, diverse da quelle sopra specificatamente descritte, sono comunque possibili e ne rappresentano meramente ovvie varianti in ogni caso comprese nella portata delle successive rivendicazioni.



RIVENDICAZIONI

1. Apparecchiatura a fascio tubiero adatta per effettuare efficientemente scambio termico, in condizioni di elevate pressioni e temperature, tra almeno due fluidi di cui uno avente caratteristiche di elevata aggressività, nelle condizioni di processo, comprendente un corpo cavo dotato di un involucro esterno, o corpo di forza, atto a sopportare le pressioni di esercizio e costituito da un materiale soggetto a corrosione per contatto con detto fluido altamente aggressivo, e delle opportune aperture per l'introduzione e l'uscita dei fluidi, all'interno del quale si distinguono almeno due cavità separate tra loro da una terza cavità a tenuta rispetto ad esse posta tra due setti o piastre incernierati sul corpo di forza, dette due cavità essendo comunicanti tra loro attraverso una molteplicità di tubi bimetallici in acciaio inossidabile, la parete interna dei quali è posta in contatto con detto fluido ad elevata aggressività ed è dotata di un rivestimento in un materiale scelto tra titanio, zirconio o una lega di uno di essi altamente resistente alla corrosione, costituenti un fascio tubiero posto tra i detti due setti che attraversa detta terza cavità, caratterizzato dal fatto che almeno una di dette due cavità è in contatto con detto fluido ad elevata aggressività ed è delimitata, almeno in parte, da una parete comprendente almeno tre strati metallici così costituiti:

A) uno strato esterno atto a sopportare la spinta di pressione, soggetto a corrosione per contatto con detto fluido di processo ad elevata aggressività;

B) uno strato intermedio in acciaio inossidabile, saldato a forza e a tenuta con la bocca in acciaio inossidabile di ciascuno di detti tubi bimetallici costituenti il fascio tubiero;



C) uno rivestimento anticorrosivo a contatto con detto fluido ad elevata corrosività, costituito da un materiale scelto tra titanio, zirconio o una lega di uno di essi, saldato a tenuta con il rivestimento interno di ciascuno di detti tubi bimetallici.

2. Apparecchiatura secondo la rivendicazione 1, in cui detto materiale costituente il rivestimento C è scelto tra titanio e zirconio, preferibilmente zirconio.
3. Apparecchiatura secondo una delle rivendicazioni 1 o 2, posta verticalmente, in cui detta cavità delimitata da tre strati costituisce la camera inferiore di raccolta del fluido ad elevata aggressività.
4. Apparecchiatura secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, in cui detta parete a tre strati delimita completamente la cavità in contatto col fluido ad elevata aggressività.
5. Apparecchiatura secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, in cui detto strato B è costituito dallo stesso materiale dello strato esterno di detto tubo bimetallico e detto strato C dello stesso materiale del rivestimento interno di detto tubo bimetallico.
6. Apparecchiatura secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, in cui detto strato B ha uno spessore compreso tra 3 e 25 mm e detto strato C ha uno spessore compreso tra 0,5 e 3 mm.
7. Apparecchiatura secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, in cui detto strato B è costituito da un acciaio inossidabile scelto tra acciaio AISI 316L, acciai INOX, acciai speciali austeno-ferritici.
8. Apparecchiatura secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, in cui detto strato C è ottenuto almeno in parte mediante un deposito di saldatura.
9. Apparecchiatura secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, in cui

AP

detto strato C è ottenuto mediante tecnologia di termospruzzatura.

10. Apparecchiatura secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni, comprendente fori-spias praticati nel corpo di forza.
11. Uso dell'apparecchiatura in accordo con le rivendicazioni da 1 a 10 in un impianto per la sintesi dell'urea.
12. Uso secondo la precedente rivendicazione 11, come "stripper" nel ciclo di sintesi ad alta pressione.
13. Metodo per la fabbricazione di una apparecchiatura a fascio tubiero secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 10, comprendente in successione:
 - la fabbricazione di un corpo cavo dotato di un involucro esterno, o corpo di forza, atto a sopportare le pressioni di esercizio e costituito da un materiale soggetto a corrosione per contatto con detto fluido altamente aggressivo;
 - la formazione, all'interno di detto corpo cavo di almeno due cavità separate tra loro da una terza cavità a tenuta rispetto ad esse, mediante l'interposizione di almeno due piastre, o setti, incernierate sul corpo di forza, sulle quali viene inserita, per mettere in comunicazione tra loro dette cavità, una molteplicità di tubi bimetallici in acciaio inossidabile costituenti un fascio tubiero, la cui parete interna è dotata di un rivestimento in un materiale scelto tra titanio, zirconio o una lega di uno di essi altamente resistente alla corrosione, in modo tale che, durante l'uso, detta parete interna dei tubi e la parete di almeno una di dette due cavità è in contatto con detto fluido ad elevata aggressività;

detto metodo essendo caratterizzato dal fatto che la parete che delimita detta almeno una cavità è fabbricata, almeno in parte, sovrapponendo uno sull'altro nell'ordine i seguenti tre strati metallici:

13

- A) uno strato esterno atta a sopportare la spinta di pressione, soggetto a corrosione per contatto con detto fluido di processo ad elevata aggressività;
- B) uno strato intermedio in acciaio inossidabile, saldato a forza e a tenuta con la bocca in acciaio inossidabile di ciascuno di detti tubi bimetallici costituenti il fascio tubiero;
- C) uno rivestimento anticorrosivo posto sulla superficie interna a contatto, durante l'uso, con detto fluido ad elevata corrosività, costituito da un materiale scelto tra titanio, zirconio o una lega di uno di essi, saldato a tenuta con il rivestimento interno di ciascuno di detti tubi bimetallici.

14. Metodo di fabbricazione secondo la precedente rivendicazione 13, in cui la parete di detta cavità in contatto con il fluido ad elevata aggressività è fabbricata interamente sovrapponendo i detti strati metallici A, B e C.

15. Metodo di fabbricazione secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni 13 e 14, in cui detto strato C è costituito da zirconio.

16. Metodo di fabbricazione secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni da 13 a 15, in cui detta cavità delimitata da una parete a tre strati A, B e C costituisce la camera inferiore di uno "stripper".

17. Metodo di fabbricazione secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni da 13 a 16, in cui detto strato C viene depositato ad intimo contatto con detto strato B mediante una tecnica di termospruzzatura.

18. Metodo di fabbricazione secondo la precedente rivendicazione 17, in cui detta tecnica di termospruzzatura è utilizzata nella zona della piastra tubiera.

19. Metodo di fabbricazione secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni 17 o 18, in cui detta tecnica di termospruzzatura è una tecnica "spray arc".

20. Metodo di fabbricazione secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni

da 17 a 19, in cui prima dell'applicazione dello strato C, la superficie del strato B viene sottoposta ad uno stadio di pulizia, preferibilmente mediante sabbiatura.

21. Metodo di fabbricazione secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni

da 13 a 21, in cui detto strato C ha uno spessore tra 0,5 e 3 mm.

22. Metodo di modifica di una preesistente apparecchiatura allo scopo di ottenere

una apparecchiatura in accordo con una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni da 1 a 10, detta apparecchiatura essendo una apparecchiatura a pressione a fascio tubiero comprendente tubi bimetallici in acciaio inossidabile rivestiti internamente con un metallo scelto tra zirconio, titanio o una lega di detti metalli, in cui almeno una parte della superficie a contatto con il fluido di processo è soggetta a forti attacchi corrosivi, comprendente la predisposizione di un rivestimento interno in prossimità e sopra le zone effettivamente o potenzialmente esposte a corrosione ed eventualmente sull'intera cavità o parte dell'apparecchiatura a rischio di corrosione, con i necessari strati metallici fino ad ottenere una struttura a tre strati così costituita:

A) uno strato esterno atto a sopportare la spinta di pressione, soggetto a corrosione per contatto con detto fluido di processo ad elevata aggressività;

B) uno strato intermedio in acciaio inossidabile, saldato a forza e a tenuta con la bocca in acciaio inossidabile di ciascuno di detti tubi bimetallici costituenti il fascio tubiero;

C) uno rivestimento ant corrosivo posto sulla superficie interna a contatto, durante l'uso, con detto fluido ad elevata corrosività, costituito da un



materiale scelto tra titanio, zirconio o una lega di uno di essi, saldato a tenuta con il rivestimento interno di ciascuno di detti tubi bimetallici.

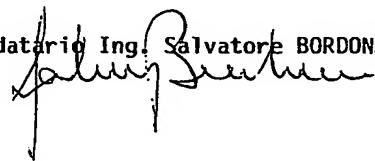
23. Metodo di modifica secondo la rivendicazione 22, adatto alla riparazione o "revamping" di detta preesistente apparecchiatura.
24. Metodo di modifica secondo una delle precedenti rivendicazioni 22 o 23, effettuato nel corso di un intervento di ordinaria manutenzione.
25. Metodo di modifica secondo una qualsiasi delle precedenti rivendicazioni da 22 a 24, comprendente la pulitura dell'intera superficie della cavità e la successiva apposizione, sullo strato di acciaio inossidabile, di uno strato in zirconio dello spessore desiderato, preferibilmente tra 0,5 e 3 mm, opportunamente saldato a tenuta con il rivestimento di ciascun tubo bimetallico.

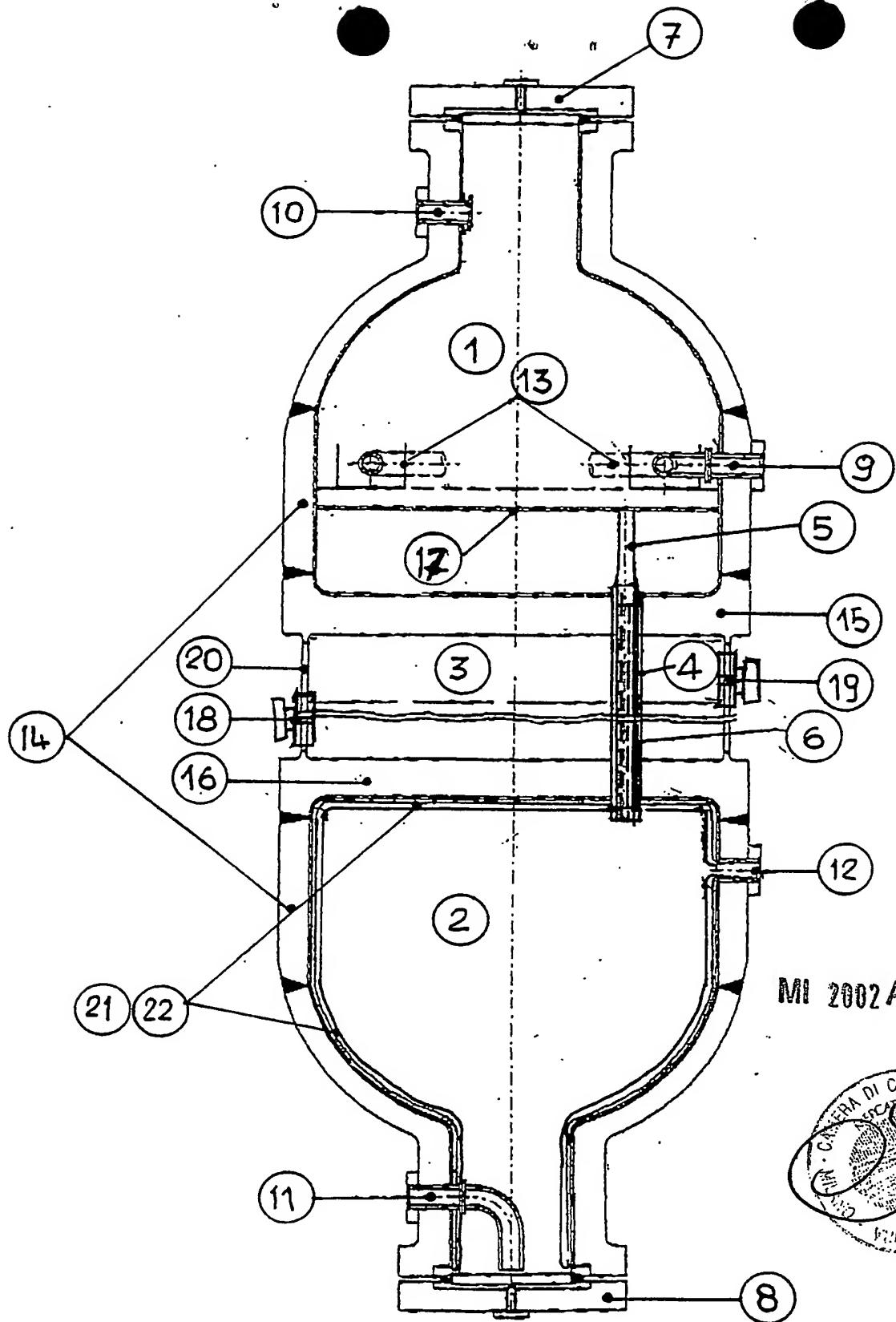
MILANO 13 MAG. 2002

PC



Il Mandatario Ing. Salvatore BORDONARO



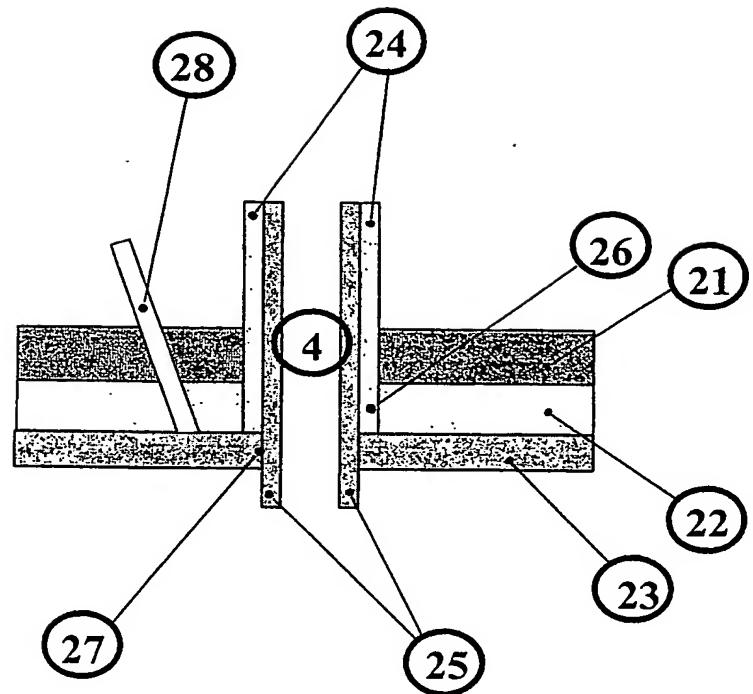


MI 2002A 001009



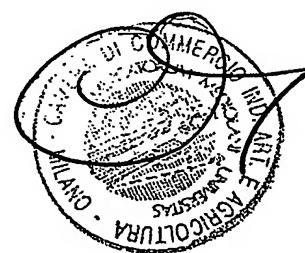
FIGURA 1

Salvo Bocchieri



MI 2002 A 001009

FIGURA 2



John Beelum